

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 janvier 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/02472 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03C 15/00, 17/00,
C09K 3/18, C03C 17/32, 17/02, 17/30

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02138

(22) Date de dépôt international : 4 juillet 2001 (04.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/08842 6 juillet 2000 (06.07.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **GANDON, Christophe** [FR/FR]; 64, avenue Simon Bolivar, F-75019 Paris (FR). **MARZOLIN, Christian** [FR/FR]; 10, rue Sainte Anastase, F-75003 Paris (FR). **ROGIER, Benoît** [FR/FR]; 36, rue de Picpus, F-75012 Paris (FR). **ROYER, Eddy** [FR/FR]; 8, boulevard Voltaire, F-92600 Asnières (FR).

(74) Mandataires : **LEBAS, Jean-Pierre** etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

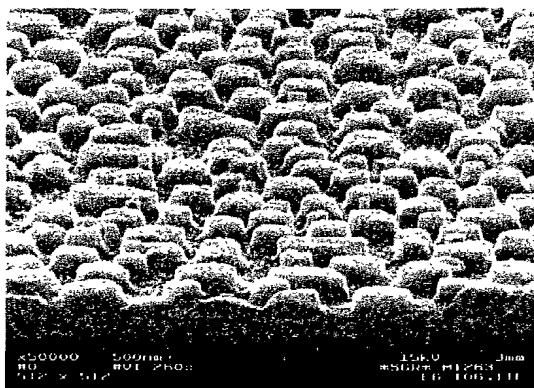
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT TEXTURED SUBSTRATE AND METHODS FOR OBTAINING SAME

(54) Titre : SUBSTRAT TEXTURE TRANSPARENT ET PROCÉDES POUR L'OBTENIR



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate whereof part at least of the outer surface has the form of a web comprising protuberances, 80 % of them at least, having heights ranging between 40 and 250 nm, mean diameters between 1 and 500 nm, 80 % at least of the distances between two neighbouring protuberances ranging between 1 and 500 nm. The invention further provides two methods for making said substrates and its use in a transport vehicle glazing, for a building, or for an indoor or outdoor decorative element, for urban environment or for household appliance, in a lenticular screen or microp prism substrate, in an engraved glass substrate for lamp or display, and in a chemical or biochemical microreactor.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un substrat transparent dont une partie au moins de la surface extérieure présente la géométrie d'une nappe comportant des excroissances ayant, pour 80% au moins d'entre elles, des hauteurs comprises entre 40 et 250nm, des diamètres moyens compris entre 1 et 500 nm, 80% au moins des distances entre deux excroissances voisines étant comprises entre 1 et 500 nm. L'invention met d'autre part à disposition deux procédés de fabrication de ce substrat ainsi que son application dans un vitrage pour véhicule de transport, pour le bâtiment, pour un élément décoratif d'intérieur ou d'extérieur, pour le mobilier urbain ou pour l'électroménager, dans un écran lenticulaire ou substrat à micropismes, dans un substrat en verre gravé pour lampe ou afficheur, ainsi que dans un microréacteur chimique ou biochimique.



WO 02/02472 A1

SUBSTRAT TEXTURE TRANSPARENT ET PROCEDES POUR L'OBTENIR

5

La présente invention est relative à un substrat transparent pour lequel sont recherchées les propriétés optiques les meilleures requises pour un vitrage à l'heure actuelle, qu'il s'agisse d'un vitrage pour véhicule de transport ou pour bâtiment. En plus de propriétés optiques présentées
10 au degré le plus élevé, ce substrat est conçu pour présenter des propriétés additionnelles résidant dans la modification du comportement du substrat en mouillabilité en un comportement pouvant être qualifié de super-hydrophobe/oléophobe ou super-hydrophile/oléophile, dans des propriétés anti-salissure, anti-reflet, de conduction d'électricité, anti-
15 statique.

La propriété d'hydrophobie/oléophobie d'un substrat consiste en ce que les angles de contact entre un liquide et ce substrat sont élevés, par exemple de l'ordre de 120° pour l'eau. Le liquide a alors tendance à s'écouler aisément, sous forme de gouttes, sur le substrat, par simple
20 gravité si le substrat est incliné ou sous l'effet de forces aérodynamiques dans le cas d'un véhicule en mouvement. Ce phénomène est l'expression d'un effet anti-pluie. Les gouttes sont, d'autre part, susceptibles d'entraîner dans leur écoulement des poussières, insectes ou salissures plus ou moins grasses de toutes natures dont la présence aurait pour
25 conséquence un aspect inesthétique voire, le cas échéant, une altération de la vision à travers le substrat. Dans cette mesure, le substrat hydrophobe/oléophobe présente également une propriété anti-salissure.

Des agents hydrophobes/oléophobes connus sont, par exemple, des chorosilanes fluorés, des alkylsilanes fluorés tels que décrits dans la
30 demande de brevet EP-A1-0 675 087. Ils sont appliqués de manière connue selon des modes de dépôt classiques avec ou sans chauffage.

Au contraire, la propriété d'hydrophilie/oléophilie d'un substrat se manifeste par de faibles angles de contact entre un liquide et ce substrat, par exemple compris entre 0 et 5° et de préférence très inférieurs à 5°

pour l'eau sur du verre propre. Cette propriété favorise la formation de films liquides fins transparents, au détriment de celle de buée, ou de givre constitués de minuscules gouttelettes nuisant à la visibilité à travers un substrat transparent. Ces effets anti-buée et anti-givre observés sur un substrat hydrophile/oléophile sont bien connus.

De nombreux agents hydrophiles, notamment hydroxylés, tels que des poly((méth)acrylates d'hydroxyalkyle) sont utilisés à cette fin, de manière connue, pour des substrats transparents. Certains composés, dits photocatalytiques, tels que TiO_2 , sont d'autre part utilisés, notamment en association avec des substrats verriers, non seulement pour leur caractère hydrophile après exposition à la lumière, mais aussi pour leur aptitude à dégrader, par un processus d'oxydation radicalaire, les salissures d'origine organique ; les propriétés hydrophile/oléophile et anti-salissure sont alors obtenues simultanément. Il est connu de déposer des revêtements à propriété photocatalytique comprenant TiO_2 à partir d'au moins un précurseur de titane, le cas échéant en solution, par pyrolyse en phase liquide, par une technique sol-gel ou encore par pyrolyse en phase vapeur.

Conformément à ce qui précède, la propriété d'hydrophobie/oléophobie s'apprécie quantitativement par la mesure de l'angle de contact formé, le plus souvent, par une goutte d'eau, sur un substrat donné. A défaut d'indication supplémentaire, cet angle de contact est mesuré pour un substrat horizontal. En réalité, comme déjà mentionné ci-dessus, c'est le comportement de gouttes de liquide en dynamique qui est visé par le fait de conférer une hydrophobie à un substrat. Ceci vaut aussi bien pour des substrats statiques sensiblement verticaux tels que les vitrages extérieurs de bâtiments, les vitrages de douche que pour les vitrages de véhicules de transport. Or, dans le cas d'une goutte de liquide sur un substrat incliné par rapport à l'horizontale, on observe deux angles de contact différents : l'angle d'avancée et l'angle de reculée, déterminés à l'avant, respectivement à l'arrière de la goutte, par rapport au sens de son déplacement. Ces angles sont des valeurs atteintes à la limite du décrochement de la goutte. On appelle hystérèse la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. Une goutte d'eau

présentant une hystérèse élevée ou un angle de reculée faible aura du mal à s'écouler sur un substrat. Ainsi, on comprend aisément qu'une hydrophobie efficace est conditionnée à la fois par un angle d'avancée élevé et une hystérèse faible. Enfin, de manière connue, la taille de la goutte influe sur les angles d'avancée et de reculée.

L'invention met à présent à disposition un substrat transparent apte à exacerber le caractère hydrophobe/oléophobe ou hydrophile/oléophile intrinsèque du matériau du substrat, susceptible d'être obtenu dans d'excellentes conditions industrielles, notamment en continu, à toutes dimensions de vitrages demandés et utilisés par le public, et présentant des propriétés optiques au meilleur niveau de celles des vitrages actuels. Ce substrat peut être, selon les cas, superhydrophobe/oléophobe (caractérisé à titre indicatif par un angle d'avancée minimum de 160° et un angle de reculée minimum de 120° pour une goutte d'eau) ou superhydrophile/oléophile (angle de contact inférieur à 5° , se rapprochant de 0° pour l'eau). Il peut être également rendu simplement hydrophobe/oléophobe ou hydrophile/oléophile de manière parfaitement contrôlée. A titre d'exemples pourront être obtenus selon l'invention des substrats hydrophobes/oléophobes ayant pour une goutte d'eau des angles d'avancée/reculée de $160^\circ/110^\circ$, $140^\circ/130^\circ$... (angles mesurés par croissance et décroissance de goutte à la pipette).

Lorsque le substrat est hydrophile/oléophile et photocatalytique, l'exacerbation du caractère hydrophile/oléophile va de pair avec celle du caractère antisalissure.

A cet effet, l'invention a pour objet un substrat dont une partie au moins de la surface extérieure présente la géométrie d'une nappe comportant des excroissances ayant, pour 80% au moins d'entre elles, des hauteurs comprises entre 40 et 250 nm, des diamètres moyens compris entre 1 et 500 nm, 80% au moins des distances entre deux excroissances voisines étant comprises entre 1 et 500 nm.

Bien que la transparence du substrat permette d'apprécier des avantages spécifiques liés à ses qualités optiques, le substrat de l'invention peut également n'être pas transparent.

Le minimum de 80% fixé selon l'invention n'est pas absolument

impératif et dans certains cas ce minimum pourrait être inférieur à 80%, par exemple de l'ordre de 70%. Cependant un tel abaissement se fait au détriment des qualités optiques de sorte que dans la réalité ce sera la quasi-totalité des excroissances, notamment au moins 90%, de préférence
5 au moins 95% des excroissances qui satisferont les critères requis.

L'invention permet donc d'obtenir par un procédé industriellement avantageux à maints égards comme nous le verrons dans la suite un substrat transparent superhydrophobe/oléophobe ou superhydrophile/oléophile pour toutes formes et dimensions de vitrages
10 actuellement demandés, avec les meilleures qualités optiques requises pour des vitrages. Des substrats réalisés selon l'invention ont de plus présenté de remarquables durabilité et résistance à l'abrasion et l'érosion.

De plus, grâce à l'invention, des fonctions supplémentaires telles que anti-reflet, conduction d'électricité, anti-statique peuvent être
15 conférées au substrat selon un procédé de fabrication tout aussi avantageux.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- 80% au moins des excroissances ont des hauteurs au moins égales à 60 nm, en particulier au moins égales à 80 nm ;
- 20 - 80% au moins des excroissances ont des hauteurs au plus égales à 190 nm, en particulier au plus égales à 170 nm ;
- 80% au moins des excroissances constituent sensiblement des cônes ou troncs de cônes droits d'axes perpendiculaires au plan principal du substrat et de demi-angles au sommet compris entre 0 et 60°, en
25 particulier entre 0 et 30°, cette définition désignant également, dans le cas limite, des cylindres ;
- au moins 80% des excroissances ont des diamètres moyens de 40 à 380 nm, ce diamètre moyen pouvant par exemple être considéré comme celui du tronc de cône à mi-hauteur.

30 Bien entendu de nombreuses excroissances selon l'invention ont des géométries s'écartant plus ou moins de celles d'un cône, tronc de cône ou cylindre qui ne constituent que des approximations de formes fréquemment obtenues. Sont à mentionner de plus, des excroissances en colonnes perpendiculaires au plan principal du substrat, de sections

5 régulières ou irrégulières, mais définies par deux axes orthogonaux correspondant à une plus grande, respectivement une plus petite dimensions toutes deux comprises dans le domaine de 1 à 500 nm, c'est-à-dire le domaine des diamètres moyens définis conformément à l'invention. On peut citer un rapport de ladite plus grande à ladite plus petite dimension compris avantageusement entre 1 et 4.

10 Font aussi partie de l'invention des substrats dont les excroissances, de sections en général différentes les unes des autres, comprennent des excroissances à section ayant une périphérie partiellement concave.

L'invention englobe d'autre part des substrats dans lesquels les excroissances de géométries sus-mentionnées ont été formées en négatif, c'est-à-dire en creux. Citons à cet égard des cavités de diamètres compris entre 0,1 et 500 nm dans le cas d'un substrat applicable comme
15 microréacteur chimique ou biochimique.

Selon des modes de réalisation préférés, la géométrie requise d'une partie au moins de la surface extérieure du substrat est donnée par une couche en un matériau contenant un ou plusieurs produits d'oxydation ou de nitruration tels que SiO_2 , Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO_x avec $x > 0$,
20 et/ou formée par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, magnétron plasma, CVD plasma, CVD atmosphérique, pyrolyse de poudre et de liquide, par un procédé de polymérisation et/ou réticulation, par une technique du type sol-gel.

25 Ces composés et procédés sont en effet bien adaptés à la formation de la couche de départ dans laquelle sont formées les excroissances définies ci-dessus, en vue d'obtenir un produit de qualité optique élevée.

Cette couche donnant la géométrie voulue à la surface extérieure du substrat peut être elle-même extérieure, ou bien recouverte d'un
30 revêtement n'en modifiant quasiment pas la géométrie de surface, tel qu'un revêtement fonctionnel, hydrophobe ou autre, monomoléculaire de quelques nanomètres d'épaisseur. Le substrat de l'invention peut être exclusivement composé de cette couche munie le cas échéant de son revêtement monomoléculaire, ou de celle-ci feuilletée avec une feuille de

verre ou de matière plastique transparente sous-jacente, avec interposition éventuelle d'une couche électroconductrice. Peut être employé un verre sodocalcique, notamment un verre flotté tel qu'utilisé pour véhicules de transport, pour le bâtiment ou autre application de verre plat, ou un verre de type bouteille ou flacon, un borosilicate du type pyrex, un verre au phosphate utilisable comme prothèse ou verre optique, un verre au plomb (cristal), un aluminosilicate tel qu'une vitrocéramique, ou un matériau solide amorphe exempt de silice. Conviennent toutes matières plastiques transparentes parmi lesquelles peuvent être citées les polyvinylbutyral, polyuréthane, polycarbonate, polyméthacrylate de méthyle, résine ionomère, etc. sous réserve de leur compatibilité avec les conditions opératoires (température, pression...) des étapes successives de formation du substrat. D'autre part plusieurs feuilles de verre et/ou de matière plastique peuvent être feuilletées dans le substrat de l'invention : par exemple deux feuilles de verre reliées l'une à l'autre par une couche adhésive intercalaire de polyvinylbutyral, une feuille de verre et une feuille de polyuréthane à propriétés d'absorption d'énergie...

L'intérêt d'une interposition d'une couche électroconductrice entre la feuille de verre ou de matière plastique et la couche à excroissances est expliqué ci-dessous en relation avec l'un des modes de fabrication du substrat de l'invention. Comme exemples pour cette couche électroconductrice, on mentionne des oxydes métalliques sous-stoechiométriques et/ou dopés connus de la demande FR-2 695 117, en particulier l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde de zinc dopé à l'indium (ZnO:In), au fluor (ZnO:F), à l'aluminium (ZnO:Al) ou à l'étain (ZnO:Sn) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO₂:F) ou à l'antimoine (tétravalent ou pentavalent) (SnO₂:Sb). En plus de leurs propriétés de conduction de l'électricité, ces matériaux sont décrits comme présentant des propriétés de réflexion dans l'infrarouge, notamment de basse-émissivité.

A cet égard, toute association connue de couches fonctionnelles du type bas-émissive, anti-solaire, anti-reflets, de décoration (matée à l'acide, sérigraphiée, laquée, émaillée, texturée par laminage entre des rouleaux ou par d'autres procédés équivalents) avec le substrat dans un vitrage

monolithique ou feuilleté est englobée dans l'invention. On cite à titre d'exemple :

- une couche réfléchissante déposée sur feuille de PET elle-même noyée dans l'adhésif intercalaire de PVB dans un pare-brise feuilleté,

5 - un vitrage multiple ou feuilleté comportant une couche mince de contrôle solaire (par exemple du type commercialisé par la société SAINT-GOBAIN GLASS sous l'une des marques STARELIO, COOL-LITE) en face 2 et un substrat à excroissances de l'invention en face intérieure du vitrage multiple, en contact avec l'atmosphère de l'enceinte protégée,

10 - ou encore un double vitrage dont la feuille de verre extérieure est une glace claire vendue sous la marque PLANILUX par la société SAINT-GOBAIN GLASS, qui a une face extérieure avec excroissances selon l'invention et une face intérieure, en regard de la lame d'air, munie d'une couche mince de $\text{SnO}_2\text{:F}$ déposée par CVD (produit commercialisé sous les
15 marques EKO et EKO PLUS par la société SAINT-GOBAIN GLASS) ou d'une couche à l'argent déposée par pulvérisation cathodique sous vide (produit commercialisé par la société SAINT-GOBAIN GLASS sous la marque PLANITHERM), chacune de ces couches présentant une forte réflexion dans le domaine du rayonnement infrarouge de grande longueur
20 d'onde (faible émissivité) ce qui diminue fortement les déperditions thermiques et confère au double vitrage une isolation thermique renforcée pour une transmission lumineuse élevée,

- couche texturée (face 1)/Planilux/couche antisolaire : COOL-LITE, STARELIO (face 2),

25 - couche texturée (face 1)/Planilux/air de gaz rares/couche bas-émissive $\text{SnO}_2\text{:F}$ (EKO) ou à l'argent (PLANITHERM) (face 3)/Planilux/couche texturée/Planilux/couches réfléchissantes (miroir : le substrat est toujours transparent, c'est la couche qui est réfléchissante),

30 - texturation/verre/sérigraphie (SERALIT, marque déposée par la société SAINT-GOBAIN GLASS).

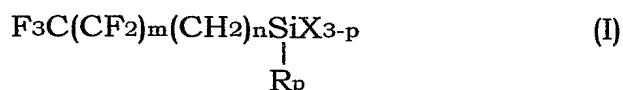
Le substrat de l'invention est susceptible d'atteindre une qualité optique remarquable. Il présente ainsi avantageusement une transmission lumineuse au moins égale à 80%, en particulier au moins égale à 85%,

tout particulièrement au moins égale à 90% et un voile au plus égal à 5%, en particulier au plus égal à 2% et tout particulièrement au plus égal à 1%.

Selon une des variantes principales de l'invention, le substrat est hydrophobe/oléophobe. De manière connue la création d'irrégularités sur une surface en accroît le caractère hydrophobe ou hydrophile. Comme indiqué ci-dessus, un choix approprié de géométrie des excroissances permet de contrôler ce caractère hydrophobe. On transforme par exemple une surface plane caractérisée par des angles d'avancée/reculée de 100°/80° en une surface à excroissances d'angles 160°/120°.

Dans ce cas, le substrat est constitué, à sa surface extérieure, au moins en partie :

- a) de composés obtenus notamment par une technique sous vide, par évaporation, pulvérisation, sol-gel, CVD ou similaires;
- b) de silicones ; et/ou
- c) de composés répondant aux formules :



dans lesquelles :

- m = 0 à 15 ;
- n = 1 à 5 ;
- p = 0, 1 ou 2 ;
- R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou un atome d'hydrogène ;
- X est un groupe hydrolysable tel qu'un groupe halogéno, alkoxy, acétoxy, acyloxy, amino, NCO ;
- p' = 0, 1, 2 ou 3.

Les techniques d'obtention susmentionnées sont avantageuses en ce qu'elles permettent d'incorporer les composés hydrophobes dans une couche qui ne serait pas hydrophobe sans cette incorporation. On peut donc à cette fin utiliser un précurseur supplémentaire en vue d'obtenir un composite organique/inorganique. Il est cependant tout aussi possible de ne mettre en œuvre qu'un seul précurseur apte à conférer la propriété d'hydrophobie.

On cite à titre d'exemple la mise en œuvre d'un procédé de type CVD plasma, à partir de l'un au moins des précurseurs choisis parmi :

- un silane tel que tétraméthylsilane, hexaméthylidisilane, un alkoxyasilane, par exemple un alkoxytrialkylsilane, dans lequel le groupe alkyle est un groupe méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, le groupe méthyle étant préféré ;
- un silane fluoré, notamment un perfluoroalkylalkyltrialkoxysilane ou un perfluoroalkylalkyltrihalogénosilane ;
- un siloxane tel qu'hexaméthylidisiloxane ;
- 10 - un silazane tel qu'hexaméthylidisilazane .

En employant par exemple l'hexaméthylidisiloxane on obtient une couche à surface plane, c'est-à-dire avant formation des excroissances, d'angle de contact statique pour une goutte d'eau de 105°.

Cette surface extérieure du substrat, constituée au moins en partie d'un ou plusieurs des composés précités, consiste soit en la couche donnant la géométrie requise à excroissances décrite précédemment, soit en un revêtement appliqué sur cette couche, suffisamment fin pour ne pas en modifier sensiblement la géométrie. Comme évoqué ci-dessus, il peut s'agir d'un film monomoléculaire greffé.

20 Selon une autre variante, le substrat est hydrophile/oléophile par le fait qu'il comprend un agent approprié. Comme agent hydrophile/oléophile on peut citer, en tant que produit final ou précurseur, les polyacide (méth)acrylique tel quel ou au moins partiellement salifié au sodium, potassium, césium..., tensioactifs non
25 ioniques, esters de cellulose tels qu'hydroxypropylcellulose, dérivés de chitosan et de chitine, polyméthacrylates, poly(alcools vinyliques) et poly(acétate de vinyle), polypyrrole, polyaniline, polyacrylamide, poly(N,N-diméthylacrylamide), poly(N-isopropylacrylamide), polyéthylèneglycol, polypropylèneglycol, polyoxyéthylène à fonctions hydroxy ou méthoxy
30 terminales, chlorhydrate de polyallylamine, polysaccharide, dextrans (ramifiés), pullulan (polysaccharide linéaire), polyacide styrènescarboxylique et sel de celui-ci, polyacide styrènesulfonique, polystyrènesulfonate de sodium, polyvinylbutyral, polyiodure de 2-vinyl-N-méthyl-pyridinium, polyiodure de 4-vinyl-N-méthyl-pyridinium, poly(2-

vinyl-pyridine), polybromure de 2-vinyl-pyridinium, polyvinylpyrrolidone, copolymères obtenus à partir de monomères de départ de différents polymères précités, et notamment copolymères séquencés, certains composés du titane tels que tétraisopropyle de titane ou tétraisobutyle de titane, éventuellement stabilisé, par exemple par acétylacétonate, tétrachlorure de titane...

De même que les agents hydrophobes/oléophobes, les agents hydrophiles/oléophiles peuvent être notamment incorporés dans la couche constituant les excroissances elle-même, ou être appliqués sur cette couche en un film fin.

Les propriétés d'hydrophobie et d'hydrophilie se contrariant l'une l'autre, le substrat de l'invention ne comprend en général qu'un ou plusieurs agents hydrophobes/oléophobes ou un ou plusieurs agents hydrophiles/oléophiles. Cependant l'invention autorise la coexistence des deux types d'agents, notamment dans une variante dans laquelle la surface extérieure du substrat comprend des excroissances hydrophobes et un niveau bas entre les excroissances qui est hydrophile (on comprendra ci-dessous comment le procédé de fabrication du substrat de l'invention permet la réalisation aisée d'un tel produit). Dans cette variante, la majeure partie d'un liquide entrant en contact avec le substrat s'écoule sur les excroissances hydrophobes, et seule une infime partie de ce liquide entre en contact avec le niveau bas hydrophile et y forme un film uniforme transparent.

Avantageusement, le substrat de l'invention présente des propriétés anti-salissure. Celles-ci peuvent résulter partiellement, comme il a été vu ci-dessus, des propriétés (super-)hydrophobe/oléophobe ou (super-)hydrophile/oléophile. Ces propriétés peuvent également être liées directement à la nature de certains constituants du substrat. Ainsi comme déjà mentionné, parmi les agents hydrophiles/oléophiles, certains composés du titane, par exemple TiO_2 , ont l'aptitude de décomposer par voie photocatalytique les résidus organiques.

L'invention apporte un progrès conséquent dans le contrôle de l'évacuation des liquides sur le substrat, de la suppression de gouttelettes, buée, givre formés à partir du liquide résiduel, c'est-à-dire non évacué, de

la dégradation de salissure contenue dans ce liquide résiduel, de sorte que le substrat peut être maintenu propre en l'absence de tout nettoyage.

Selon un mode de réalisation préféré, le substrat de l'invention présente des propriétés anti-reflet. De manière classique, un substrat anti-reflet est obtenu en associant une première couche mince extérieure, c'est-à-dire en contact avec l'atmosphère, d'indice de réfraction relativement faible, avec une seconde couche mince immédiatement sous la première et d'indice de réfraction plus élevé puis éventuellement avec d'autres couches d'indices alternativement faibles et forts. Conformément à la présente invention la confection d'excroissances permet de contrôler la fraction solide par rapport à la fraction d'air. Ainsi dans l'épaisseur correspondante du substrat, l'indice de réfraction est une fonction de l'indice du matériau et de l'indice de l'air, égal à 1 c'est-à-dire minimal. Cet indice est inférieur à celui qu'aurait une couche pleine du même matériau et peut être abaissé en tendant vers 1, par le fait que l'on diminue la fraction solide, de manière contrôlée .

Un effet anti-reflet résulte donc du fait que la couche externe comporte une fraction extérieure correspondant aux excroissances et une fraction intérieure pleine. Selon une autre variante, la couche externe ne comporte pas une telle fraction intérieure pleine. Alternativement ou de façon complémentaire, les propriétés anti-reflet peuvent résulter d'un traitement sous la forme d'un empilement de couches minces interférentielles, consistant en général en une alternance de couches à base de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction ou sous la forme d'une couche présentant un gradient d'indice de réfraction dans son épaisseur, comme décrit dans le document EP-1 013 622. Un tel revêtement déposé sur un substrat transparent a pour fonction d'en diminuer la réflexion lumineuse, donc d'en augmenter la transmission lumineuse. Il est souligné que de tels empilements ou couches sont susceptibles d'être formés notamment par des techniques sous vide du type CVD plasma, CVD non assistée par un plasma, pulvérisation cathodique notamment assistée par un champ magnétique, pulvérisation réactive, c'est-à-dire des techniques qui peuvent facilement être intégrées dans un procédé en continu avec celles de formation des excroissances,

développées dans la suite.

En face extérieure d'un pare-brise automobile, l'effet anti-reflet a pour conséquence l'amélioration du confort visuel du conducteur et des passagers.

5 Conformément à un mode de réalisation intéressant, le substrat est conducteur d'électricité. Tel peut être le cas d'une couche constitutive du substrat, en contact ou non avec l'atmosphère ambiante, ou de la totalité du substrat. Des exemples de matériaux utilisés sont les oxydes métalliques sous-stoechiométriques et/ou dopés cités précédemment.

10 L'aptitude du substrat à conduire l'électricité vise ici la fonction antistatique, c'est-à-dire la capacité de dissiper les charges électrostatiques et à en éviter l'accumulation localement, ainsi que la constitution de films chauffants, notamment pour le désembuage et le dégivrage de vitrages. D'autres matériaux conducteurs d'électricité

15 utilisables sont un matériau comprenant par exemple SiH_4 ou CH_4 comme précurseur afin de former des liaisons métalliques du type Si-Si ou C-C ou des sels métalliques tels qu'acétylacétonate de cuivre. L'intérêt d'éviter les accumulations locales de charges électrostatiques apparaît dans des applications telles que pare-brise d'avion, dans lequel il importe au

20 contraire d'évacuer ces charges par conduction. Des accumulations de charges constitueraient en effet une source de craquèlement et destruction d'éventuelles couches fonctionnelles empilées, ainsi que de la structure même du substrat, notamment lorsqu'il est feuilleté.

Un autre objet de l'invention réside dans un procédé de gravure

25 d'une couche, d'un verre, de silice (quartz) ou d'un substrat polymère, par un plasma réactif à travers un masque en un matériau et de dimensions adaptés, de manière à y former les excroissances telles que définies ci-dessus.

On s'est en effet aperçu de manière surprenante, et sans que les

30 raisons en soient encore bien connues, que la gravure n'avait quasiment pas lieu en l'absence de masque, dans le cas où c'est un verre que l'on entend graver.

En plus des avantages procurés par ce procédé qui résident dans les qualités des produits obtenus telles que superhydrophobie,

superhydrophilie, propriétés optiques dans le cas d'un substrat transparent, durabilité, sur de grandes surfaces, ce procédé semble actuellement prometteur car il peut être réalisé par des techniques notamment sous vide qui permettent d'effectuer des traitements du substrat en vue notamment de l'équiper de fonctions toujours plus nombreuses requises pour les vitrages, en continu et au moyen d'un seul appareillage. Un mode de gravure adéquat est la gravure ionique réactive.

La couche à graver (ce qui, dans la suite, désigne aussi bien la couche, le verre, la silice ou le substrat polymère à graver) peut être transparente ou non ; dans ce dernier cas elle peut dans certains cas être transformée ensuite en couche transparente (par exemple oxydation de Ti ou Al en TiO_2 ou Al_2O_3 transparent).

Selon des caractéristiques avantageuses du procédé :

- le masque est en un matériau conducteur d'électricité, tel qu'un métal, notamment un métal noble du type Au, Ag, Pt, Pd, un alliage métallique, un oxyde conducteur tel qu'obtenu par dopage, notamment $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{In}$ et similaires, une céramique ou un polymère ;

- le masque est utilisé en contact avec la couche à graver ; mentionnons à cet égard un mode de formation du masque du type jet d'encre, entre autres nombreuses possibilités ;

- au contraire, le masque est utilisé sans contact avec la couche à graver ; le masque peut par exemple consister en une grille métallique positionnée parallèlement et à faible distance de cette dernière ;

- ledit masque est utilisé à l'état supporté par une feuille, notamment en matière plastique, ce qui est particulièrement pratique, le masque étant notamment obtenu à partir d'un produit en rouleaux ; dans ce mode de réalisation, de bons résultats peuvent être obtenus, que le masque soit situé sur la face de ladite feuille orientée vers la couche à graver, ou sur son autre face.

Pour obtenir le substrat de l'invention par ce procédé, la gravure est anisotrope et orientée suivant la normale au substrat. Pour ce faire, cinq variantes sont préconisées.

Selon la première, la couche à graver est stratifiée à une couche conductrice d'électricité sous-jacente, qui est polarisée avec un générateur

de radiofréquences pendant la gravure. La nature de la couche conductrice d'électricité a été précisée ci-dessus.

Selon la seconde variante, le substrat est placé sur un support conducteur d'électricité relié à un générateur de radiofréquences pendant la gravure.

Conformément aux trois autres variantes :

- la couche à graver est elle-même conductrice d'électricité ; il s'agit par exemple de $\text{SnO}_2\text{:F}$ ou d'une couche métallique telle que Ti ou Al qui sera éventuellement, après gravure, oxydée en TiO_2 ou Al_2O_3 transparent ;

- la couche à graver est feuilletée à une feuille de verre conducteur d'électricité ;

- la couche à graver est feuilletée à une feuille de verre munie sur sa face opposée d'une couche conductrice d'électricité telle que $\text{SnO}_2\text{:F}$.

Selon d'autres caractéristiques du procédé :

- on utilise l'un ou plusieurs des gaz plasmagènes CF_4 , C_3F_2 , SF_6 , C_2F_4 , CHF_3 pour effectuer la gravure;

- le masque est constitué de nodules comprenant l'un au moins des éléments Ag, Au, Pd, Pt, Cu, Al, Zn, Sn, Sb, Ti, Zr, W, Nb, Ta, Ir. Une couche de l'un ou plusieurs de ces éléments est aisément soumise à un démouillage pour obtenir les nodules dans d'excellentes conditions de reproductibilité, aux dimensions requises comparables à inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible afin de minimiser le flou, sur des surfaces de relativement grandes tailles (telles que supérieures à 1 m^2) et avec une vitesse de mise au point rapide ;

- le procédé comprend une étape consistant à éliminer ou transformer en composés transparents la fraction dudit masque constitué de nodules subsistant après avoir effectué la gravure. Il est précisé que les nodules métalliques pouvant également être attaqués pendant la gravure, il n'en reste pas toujours à la fin de celle-ci. Un procédé d'élimination peut consister, dans le cas de nodules en Ag par exemple, à plonger les substrats gravés dans une solution aqueuse acide, par exemple de HNO_3 . On peut également envisager une élimination mécanique, notamment à l'aide d'une brosse. Un exemple de transformation en composés transparents est l'oxydation d'Al en Al_2O_3 par passage d'une flamme sur le

substrat gravé ;

- le procédé comprend une étape consistant à former un revêtement sur le substrat après avoir effectué la gravure puis, le cas échéant, éliminé ou transformé la fraction dudit masque subsistant après avoir effectué la gravure. Un exemple en est le greffage sous vide d'une couche monomoléculaire d'un agent hydrophobe ou hydrophile.

Selon un second procédé de fabrication du substrat transparent décrit précédemment, on forme des nodules aux dimensions et géométrie requises pour lesdites excroissances, on les rend transparents si nécessaire et on forme un revêtement tel que le greffage sous vide d'une couche monomoléculaire fonctionnelle.

L'invention a d'autre part pour objet un vitrage comprenant le substrat décrit précédemment, ce vitrage étant destiné à un véhicule de transport terrestre, maritime ou aérien, en particulier à une automobile, au bâtiment (fenêtre, porte, élément de mobilier sanitaire ou autre tel que cabine de douche, table, tablette...), à un élément décoratif d'intérieur tel qu'un aquarium ou d'extérieur, au mobilier urbain (abribus...), à l'électroménager (porte de four, tablette de réfrigérateur...). En dehors des éléments de cadre ou de châssis un tel vitrage peut être essentiellement constitué d'un substrat selon l'invention, ou comporter un ou plusieurs tels substrats associés à une ou plusieurs feuilles de verre ou de matière plastique ou structures transparentes feuilletées en un vitrage multiple dans lequel tous les constituants sont séparés deux à deux par une lame d'air ou similaire.

D'autres objets et applications avantageux de l'invention sont :

- un écran lenticulaire ou un substrat à microprismes obtenus selon l'un des procédés décrits ci-dessus comportant des irrégularités de surface de dimensions dans le plan principal dans la gamme de 1 μm à 1 mm ; citons des rangées régulières et jointives en excroissance, de 8 à 14 μm de hauteur, de 300 à 400 μm de pas (distance crête à crête entre deux rangées voisines), formées en vue d'obtenir un système d'affichage en trois dimensions ;

- un substrat en verre gravé pour lampe ou afficheur obtenu selon l'un

des procédés décrits ci-dessus comportant des irrégularités de surface de dimensions dans le plan principal dans la gamme de 0,1 à 10 μm ;

- l'application d'un substrat selon l'invention présentant des cavités de diamètres compris entre 0,1 et 500 nm comme microréacteurs chimiques ou biochimiques.

L'invention est maintenant décrite à la lumière d'un exemple de réalisation.

EXEMPLE 1

Une feuille de verre clair flotté de 0,7 mm d'épaisseur vendue sous l'appellation commerciale « Planilux » par la Société SAINT-GOBAIN GLASS France a été munie d'un revêtement d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) de 110 nm d'épaisseur selon une technique quelconque de dépôt connue à cet effet, puis d'une couche de SiO_2 de 100 nm d'épaisseur par toute technique appropriée (magnétron plasma, pyrolyse, CVD plasma, sol-gel...).

Une couche d'Ag de 15 nm d'épaisseur est déposée sous vide par pulvérisation magnétron. Il est ensuite procédé au démouillage de cette couche d'Ag par traitement thermique à 300°C sous un vide de 9 mTorr pendant 30 min. Des nodules d'Ag sont ainsi formés sur la couche de SiO_2 .

On soumet le substrat ainsi obtenu à une gravure ionique réactive dans les conditions opératoires suivantes. La cathode est alimentée en courant continu, la sous-couche conductrice d'ITO étant polarisée en étant reliée à un générateur de radiofréquences réglé sur 13,56 MHz. On utilise SF_6 comme gaz plasmagène et une pression de 75 mTorr. La puissance est de 0,106 W/cm² et la durée du traitement de 250 s.

Une immersion pendant une nuit dans une solution aqueuse 1 molaire de HNO_3 à température ambiante a pour effet d'éliminer la fraction des nodules d'Ag qui n'avait pas été attaquée à l'étape précédente de gravure.

Le substrat obtenu vu sous un angle de 15° avec un grossissement de 50000 au microscope électronique à balayage est représenté sur la figure unique en annexe. Il est observé une formation d'excroissances dont 80% au moins ont des hauteurs comprises entre 70 et 200 nm, des

diamètres moyens compris entre 50 et 400 nm, 80% au moins des distances entre deux excroissances voisines étant comprises entre 1 et 500 nm. Ces excroissances peuvent être définies comme des troncs de cône droits d'axes perpendiculaires au plan principal du substrat et de
5 demi-angles au sommet faibles, inférieurs à 20°.

On greffe sous vide en phase vapeur sur ce substrat une monocouche de perfluorooctyléthyltrichlorosilane $C_{10}F_{17}H_4SiCl_3$.

Les angles d'avancée et de reculée mesurés par croissance, respectivement décroissance d'une goutte d'eau au moyen d'une pipette
10 sont de 165°, respectivement 122°, correspondant à un comportement superhydrophobe.

On mesure de plus une transmission lumineuse de 92,8% et un voile inférieur à 4 % au moyen d'un appareil Hazegard XL 211.

EXEMPLE 2

15 Une feuille de verre différant de celle de l'exemple précédant en ce qu'elle ne comporte ni revêtement ITO, ni couche de SiO_2 , est soumise au même démouillage d'argent que précédemment, puis aux opérations ultérieures décrites dans l'exemple précédent, en étant simplement posée sur un support conducteur d'électricité relié au même générateur de
20 radiofréquences, toutes autres conditions étant égales par ailleurs.

Les excroissances cylindriques (axes perpendiculaires au plan de la feuille) formées sont caractérisées dans leur quasi-totalité par une hauteur d'environ 100 nm, un diamètre de 80 à 100 nm, et une distance entre les axes de deux cylindres voisins comprise entre 130 et 150 nm.

25 La vitesse de gravure mesurée perpendiculairement à la surface du substrat est de 5 à 8 nm/min ; en l'absence du masque constitué par les nodules d'argent, cette vitesse est nulle.

Ainsi l'invention permet-elle de conjuguer sur un substrat de grande taille une fonctionnalité de tension superficielle, une qualité optique
30 remarquables et une possibilité d'apporter des fonctions supplémentaires, dans d'excellentes conditions de mise en œuvre industrielle, notamment dans de nombreux cas en effectuant les différents traitements en continu dans un seul appareillage.

REVENDICATIONS

1. Substrat dont une partie au moins de la surface extérieure présente la géométrie d'une nappe comportant des excroissances ayant, pour 80% au moins d'entre elles, des hauteurs comprises entre 40 et 250 nm, des diamètres moyens compris entre 1 et 500 nm, 80% au moins des distances entre deux excroissances voisines étant comprises entre 1 et 500 nm.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** 80% au moins des excroissances ont des hauteurs au moins égales à 60 nm, en particulier au moins égales à 80 nm.

3. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** 80% au moins des excroissances ont des hauteurs au plus égales à 190 nm, en particulier au plus égales à 170 nm.

4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins 80% des excroissances constituent sensiblement des cônes ou troncs de cônes droits d'axes perpendiculaires au plan principal du substrat et de demi-angles au sommet compris entre 0 et 60°, en particulier entre 0 et 30°.

5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins 80% des excroissances ont des diamètres moyens de 40 à 380 nm.

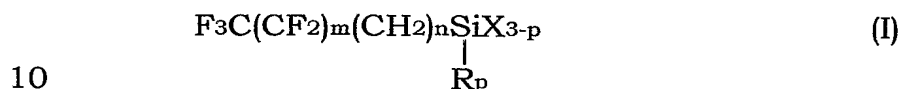
6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, dont la géométrie requise d'une partie au moins de la surface extérieure est donnée par une couche en un matériau contenant un ou plusieurs produits d'oxydation et/ou de nitruration, et/ou formée par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, magnétron plasma, CVD plasma, CVD atmosphérique, pyrolyse de poudre et de liquide, par un procédé de polymérisation et/ou réticulation, par une technique du type sol-gel.

7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il présente une transmission lumineuse au moins égale à 80%, en particulier au moins égale à 85%, tout particulièrement au moins égale à 90% et un voile au plus égal à 5%, en particulier au plus égal à 2% et tout particulièrement au plus égal à 1%.

8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est hydrophobe/oléophobe.

9. Substrat selon la revendication 8, **caractérisé en ce** qu'à sa surface extérieure, il est constitué au moins en partie :

- 5 a) de composés obtenus notamment par une technique sous vide, par évaporation, pulvérisation, sol-gel, CVD ou similaires ;
 b) de silicones ; et/ou
 c) de composés répondant aux formules :



dans lesquelles :

- m = 0 à 15 ;
- n = 1 à 5 ;
- 15 - p = 0, 1 ou 2 ;
- R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou un atome d'hydrogène ;
- X est un groupe hydrolysable tel qu'un groupe halogéno, alkoxy, acétoxy, acyloxy, amino, NCO ;
- p' = 0, 1, 2 ou 3.

20 10. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est hydrophile/oléophile.

11. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente des propriétés anti-salissure.

25 12. Substrat selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'il** présente des propriétés anti-reflet.

13. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est conducteur d'électricité.

30 14. Procédé de gravure d'une couche, d'un verre, de silice (quartz) ou d'un substrat polymère, par un plasma réactif à travers un masque en un matériau et de dimensions adaptés.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** ledit masque est en un matériau conducteur d'électricité, tel qu'un métal, notamment un métal noble du type Au, Ag, Pt, Pd, un alliage métallique, un oxyde conducteur tel qu'obtenu par dopage, notamment SnO₂:F,

SnO₂:In et similaires, une céramique ou un polymère.

16. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** ledit masque est utilisé en contact avec la couche à graver.

5 17. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** ledit masque est utilisé sans contact avec la couche à graver.

18. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** ledit masque est utilisé à l'état supporté par une feuille, notamment en matière plastique.

10 19. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** la couche à graver est stratifiée à une couche conductrice d'électricité sous-jacente, qui est polarisée avec un générateur de radiofréquences pendant la gravure.

15 20. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** ledit substrat est placé sur un support conducteur d'électricité relié à un générateur de radiofréquences pendant la gravure

21. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** la couche à graver est elle-même conductrice d'électricité.

20 22. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** la couche à graver est feuilletée à une feuille de verre conducteur d'électricité .

23. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** la couche à graver est feuilletée à une feuille de verre munie sur sa face opposée d'une couche conductrice d'électricité.

25 24. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** sont utilisés l'un ou plusieurs des gaz plasmagènes CF₄, C₃F₂, SF₆, C₂F₄, CHF₃.

25. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le masque est constitué de nodules comprenant l'un au moins des éléments Ag, Au, Pd, Pt, Cu, Al, Zn, Sn, Sb, Ti, Zr, W, Mb, Ta, Ir.

30 26. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape consistant à éliminer ou transformer en composés transparents la fraction dudit masque subsistant après avoir effectué la gravure.

27. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape consistant à former un revêtement sur le substrat

après avoir effectué la gravure puis, le cas échéant, éliminé ou transformé la fraction dudit masque subsistant après avoir effectué la gravure.

28. Procédé de fabrication d'un substrat présentant des excroissances selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce**
5 **que** l'on forme des nodules aux dimensions et géométrie requises pour lesdites excroissances, on les rend transparents si nécessaire et l'on forme éventuellement un revêtement tel que le greffage sous vide d'une couche monomoléculaire fonctionnelle.

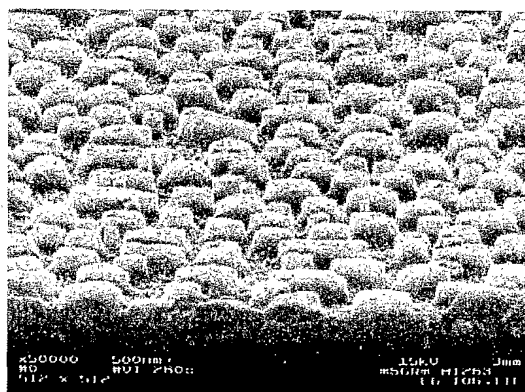
29. Vitrage comprenant un substrat selon l'une des revendications 1
10 à 13, pour véhicule de transport terrestre, maritime, aérien, pour le bâtiment, pour un élément décoratif d'intérieur ou d'extérieur, pour le mobilier urbain ou pour l'électroménager.

30. Ecran lenticulaire ou substrat à microprismes obtenu par un procédé selon l'une des revendications 14 à 28, comportant des
15 irrégularités de surface de dimensions dans le plan principal comprises dans la gamme de 1 μm à 1 mm.

31. Substrat en verre gravé pour lampe ou afficheur, obtenu par un procédé selon l'une des revendications 14 à 28, comportant des irrégularités de surface de dimensions dans le plan principal comprises
20 dans la gamme de 0,1 à 10 μm .

32. Application d'un substrat selon l'une des revendications 1 à 13 présentant des cavités de diamètres compris entre 0,1 et 500 nm, comme microréacteur chimique ou biochimique.

1 / 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C15/00 C03C17/00 C09K3/18 C03C17/32 C03C17/02
C03C17/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 756 276 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 29 May 1998 (1998-05-29) abstract page 3, line 20 -page 4, line 4 page 4, line 21 - line 24 page 5, line 26 -page 6, line 28 examples 1,3 claim 16	1,4, 6-10,25, 29
X	EP 0 662 683 A (PILKINGTON PLC) 12 July 1995 (1995-07-12) abstract page 6, line 34 - line 41 page 7, line 34 - line 36 page 7, line 45 - line 47 page 8, line 49 -page 9, line 7 figures 7-9	14,16, 24,26,28

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2001

Date of mailing of the international search report

22/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grenette, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02138

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	FR 2 792 628 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 27 October 2000 (2000-10-27) the whole document	1-14,16, 26-31
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6 October 2000 (2000-10-06) & JP 2000 135755 A (TOTO LTD), 16 May 2000 (2000-05-16) abstract	1-32
A	----- GB 536 048 A (ABEL & IMRAY) 1 May 1941 (1941-05-01) abstract page 1, left-hand column, line 42 -right-hand column, line 68 page 2, left-hand column, line 2 - line 30 page 2, left-hand column, line 55 -right-hand column, line 100 claim 9	1-32
A	----- EP 0 887 179 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 30 December 1998 (1998-12-30) abstract page 3, line 8 - line 15 page 3, line 35 - line 55 examples tables 4,5	1-32
A	----- WO 99 24523 A (INOUE CHOZO ;MONDEN RYUJI (JP); NAKAMURA KASUMI (JP); SHOWA DENKO) 20 May 1999 (1999-05-20) & EP 1 043 380 A (SHOWA DENKO KK) 11 October 2000 (2000-10-11) cited in the application abstract; tables 2,3 paragraph '0014! examples	1-32
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 December 1995 (1995-12-26) -& JP 07 206475 A (TOYOTA MOTOR CORP), 8 August 1995 (1995-08-08) abstract figures 4,16,24	1-13
A	----- US 5 242 544 A (ASAI SACHIO ET AL) 7 September 1993 (1993-09-07) abstract column 1, line 45 - line 52 example 1 -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02138

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2756276	A	29-05-1998	FR 2756276 A1 EP 0927144 A1 WO 9823549 A1 JP 2000504302 T	29-05-1998 07-07-1999 04-06-1998 11-04-2000
EP 0662683	A	12-07-1995	EP 0662683 A1 JP 7272264 A SG 45391 A1 US 5499731 A US 5681636 A	12-07-1995 20-10-1995 16-01-1998 19-03-1996 28-10-1997
FR 2792628	A	27-10-2000	FR 2792628 A1 WO 0064829 A1	27-10-2000 02-11-2000
JP 2000135755	A	16-05-2000	JP 2000321412 A JP 2000321411 A	24-11-2000 24-11-2000
GB 536048	A	01-05-1941	NONE	
EP 0887179	A	30-12-1998	EP 0887179 A1 US 6156409 A WO 9825761 A1 JP 11100234 A	30-12-1998 05-12-2000 18-06-1998 13-04-1999
WO 9924523	A	20-05-1999	CN 1301290 T EP 1043380 A1 WO 9924523 A1	27-06-2001 11-10-2000 20-05-1999
JP 07206475 5	A		NONE	
US 5242544	A	07-09-1993	JP 2937569 B2 JP 5058677 A GB 2259060 A , B	23-08-1999 09-03-1993 03-03-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02138

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C15/00 C03C17/00 C09K3/18 C03C17/32 C03C17/02
C03C17/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 756 276 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 29 mai 1998 (1998-05-29) abrégé page 3, ligne 20 -page 4, ligne 4 page 4, ligne 21 - ligne 24 page 5, ligne 26 -page 6, ligne 28 exemples 1,3 revendication 16 ---	1,4, 6-10,25, 29
X	EP 0 662 683 A (PILKINGTON PLC) 12 juillet 1995 (1995-07-12) abrégé page 6, ligne 34 - ligne 41 page 7, ligne 34 - ligne 36 page 7, ligne 45 - ligne 47 page 8, ligne 49 -page 9, ligne 7 figures 7-9 ---	14,16, 24,26,28

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/10/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Grenette, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02138

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	FR 2 792 628 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 27 octobre 2000 (2000-10-27) le document en entier	1-14,16, 26-31
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6 octobre 2000 (2000-10-06) & JP 2000 135755 A (TOTO LTD), 16 mai 2000 (2000-05-16) abrégé	1-32
A	----- GB 536 048 A (ABEL & IMRAY) 1 mai 1941 (1941-05-01) abrégé page 1, colonne de gauche, ligne 42 -colonne de droite, ligne 68 page 2, colonne de gauche, ligne 2 - ligne 30 page 2, colonne de gauche, ligne 55 -colonne de droite, ligne 100 revendication 9	1-32
A	----- EP 0 887 179 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 30 décembre 1998 (1998-12-30) abrégé page 3, ligne 8 - ligne 15 page 3, ligne 35 - ligne 55 exemples tableaux 4,5	1-32
A	----- WO 99 24523 A (INOUE CHOZO ;MONDEN RYUJI (JP); NAKAMURA KASUMI (JP); SHOWA DENKO) 20 mai 1999 (1999-05-20) & EP 1 043 380 A (SHOWA DENKO KK) 11 octobre 2000 (2000-10-11) cité dans la demande abrégé; tableaux 2,3 alinéa '0014! exemples	1-32
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 décembre 1995 (1995-12-26) -& JP 07 206475 A (TOYOTA MOTOR CORP), 8 août 1995 (1995-08-08) abrégé figures 4,16,24	1-13
A	----- US 5 242 544 A (ASAI SACHIO ET AL) 7 septembre 1993 (1993-09-07) abrégé colonne 1, ligne 45 - ligne 52 exemple 1 -----	14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02138

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2756276	A	29-05-1998	FR 2756276 A1	29-05-1998
			EP 0927144 A1	07-07-1999
			WO 9823549 A1	04-06-1998
			JP 2000504302 T	11-04-2000
EP 0662683	A	12-07-1995	EP 0662683 A1	12-07-1995
			JP 7272264 A	20-10-1995
			SG 45391 A1	16-01-1998
			US 5499731 A	19-03-1996
			US 5681636 A	28-10-1997
FR 2792628	A	27-10-2000	FR 2792628 A1	27-10-2000
			WO 0064829 A1	02-11-2000
JP 2000135755	A	16-05-2000	JP 2000321412 A	24-11-2000
			JP 2000321411 A	24-11-2000
GB 536048	A	01-05-1941	AUCUN	
EP 0887179	A	30-12-1998	EP 0887179 A1	30-12-1998
			US 6156409 A	05-12-2000
			WO 9825761 A1	18-06-1998
			JP 11100234 A	13-04-1999
WO 9924523	A	20-05-1999	CN 1301290 T	27-06-2001
			EP 1043380 A1	11-10-2000
			WO 9924523 A1	20-05-1999
JP 07206475 5	A		AUCUN	
US 5242544	A	07-09-1993	JP 2937569 B2	23-08-1999
			JP 5058677 A	09-03-1993
			GB 2259060 A ,B	03-03-1993